

WEST



Generate Collection

Print

L1: Entry 7 of 10

File: DWPI

Mar 21, 2000

DERWENT-ACC-NO: 2000-286495

DERWENT-WEEK: 200025

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical information recording medium - has phase change optical recording layer containing noble metals and chalcogenides

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

MITSUBISHI CHEM CORP

CODE

MITU

PRIORITY-DATA: 1998JP-0186099 (July 1, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000079761 A	March 21, 2000		010	B41M005/26

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2000079761A	June 28, 1999	1999JP-0181249	

INT-CL (IPC): B41 M 5/26; G11 B 7/0045; G11 B 7/24; G11 B 7/26; G11 B 7/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000079761A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An optical information recording medium has a phase change optical recording layer having a new composition on the substrate.

DETAILED DESCRIPTION - An optical information recording medium has a phase change optical recording layer having the composition $XaGa_bMcSb_dTe_e$ on a substrate. X = at least one of Ag, Au, Pd, Pt or Zn; M = at least one of Sn, Ge, Si, Pb; a = 0 to 0.1, b = 0.001 to 0.1, c = 0.01 to 0.15, d = 0.5 to 0.7, e = 0.15 to 0.4, b + c = 0.03 to 0.25, a + e = 1.0.

USE - None given.

ADVANTAGE - Phase change rewritable ability due to the eutectic composition and which can be initialized easily. Jitter is reduced.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/6

TITLE-TERMS: OPTICAL INFORMATION RECORD MEDIUM PHASE CHANGE OPTICAL RECORD LAYER CONTAIN NOBLE METAL

DERWENT-CLASS: G05 L03 P75 T03 W04

CPI-CODES: G06-D07; L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B; T03-B01; T03-B01D8; T03-B01E; W04-C; W04-C01; W04-C01E;

WEST



Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 10

File: JPAB

Mar 21, 2000

PUB-NO: JP02000079761A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000079761 A

TITLE: OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM, RECORDING METHOD, AND MANUFACTURE OF OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: March 21, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NOBUKUNI, NATSUKO

HORIE, MICHIKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUBISHI CHEMICALS CORP

APPL-NO: JP11181249

APPL-DATE: June 28, 1999

INT-CL (IPC): B41 M 5/26; G11 B 7/0045; G11 B 7/24; G11 B 7/26; G11 B 7/30

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate the initial crystallization while making the most of the phase change rewritability of an eutectic composition, and reduce a jitter as a disk property by forming a phase change type optical recording layer to be a composition represented by a specified composition formula.

SOLUTION: A phase change type optical recording layer is formed to be a composition represented by the formula. In this case, in the formula, X represents at least one kind from among Ag, Au, Pd, Pt or Zn, M represents at least one kind from among Sn, Ge, Si and Pb, and 0.0

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

AN 2000:180992 CAPLUS

DN 132:201109

TI Phase change type optical information recording material, its recording method and manufacture of the same

IN Nebukuni, Natsuko; Horie, Michikazu

PA Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM B41M005-26

ICS G11B007-0045; G11B007-24; G11B007-26; G11B007-30

CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)

Section cross-reference(s): 56, 75

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000079761	A2	20000321	JP 1999-181249	19990628
	JP 3419347	B2	20030623		
PRAI	JP 1998-186099	A	19980701		

AB The phase change type optical information recording material comprises X.alpha.Ga.beta.M.chi.Sg.delta.Te.epsilon. (X = Ag, Au, Pd, Pt, Zn; M = Sn, Ge, Si, Pb; .alpha. = 0.0-0.1; .beta. = 0.001-0.1; .chi. = 0.01-0.15; .delta. = 0.5-0.7; .epsilon. = 0.15-0.4; .beta. + .chi. = 0.03-0.25; .alpha. + .beta. + .chi. + .delta. + .epsilon. = 1.0). The initial crystn. of the above recording layer is carried out by local fusion and recrystn.

ST phase change type optical information recording material disk memory

IT Optical recording materials
(erasable; phase change type optical information recording material, its recording method and manuf. of the same)

IT Optical disks
Optical memory devices
Optical recording

(phase change type optical information recording material, its recording method and manuf. of the same)

IT 260255-78-5 260255-79-6 260255-80-9

RL: DEV (Device component use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)

(in phase change type optical information recording material)

BEST AVAILABLE COPY

5. ANSWER 83 OF 94 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS
 RN 260255-78-5 REGISTRY
 CN Antimony alloy, base, Sb 66, Te 25, Ag 4, Ge 3.4, Ga 1 (9CI) (CA INDEX NAME)
 MF Ag . Ga . Ge . Sb . Te
 CI AYS
 SR CA
 LC STN Files: CA, CAPLUS

Component	Component Percent	Component Registry Number
Sb	66	7440-36-0
Te	25	13494-80-9
Ag	4	7440-22-4
Ge	3.4	7440-56-4
Ga	1	7440-55-3

1 REFERENCES IN FILE CA (1957 TO DATE)
 1 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1957 TO DATE)

REFERENCE 1

AN 132:201109 CA
 TI Phase change type optical information recording material, its recording method and manufacture of the same
 IN Nobukuni, Natsuko; Horie, Michikazu
 PA Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM B41M005-26
 ICS G11B007-0045; G11B007-24; G11B007-26; G11B007-30
 CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)
 Section cross-reference(s): 56, 75
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000079761	A2	20000321	JP 1999-181249	19990628
	JP 3419347	B2	20030623		
PRAI	JP 1998-186099		19980701		

AB The phase change type optical information recording material comprises X.alpha.Ga.beta.M.chi.Sg.delta.Te.epsilon. (X = Ag, Au, Pd, Pt, Zn; M = Sn, Ge, Si, Pb; .alpha. = 0.0-0.1; .beta. = 0.001-0.1; .chi. = 0.01-0.15; .delta. = 0.5-0.7; .epsilon. = 0.15-0.4; .beta. + .chi. = 0.03-0.25; .alpha. + .beta. + .chi. + .delta. + .epsilon. = 1.0). The initial crystn. of the above recording layer is carried out by local fusion and recrystn.
 ST phase change type optical information recording material disk memory
 IT Optical recording materials
 (erasable; phase change type optical information recording material, its recording method and manuf. of the same)
 IT Optical disks
 Optical memory devices
 Optical recording
 (phase change type optical information recording material, its recording method and manuf. of the same)
 IT 260255-78-5 260255-79-6 260255-80-9
 RL: DEV (Device component use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)
 (in phase change type optical information recording material)

L6 ANSWER 82 OF 94 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS
 RN 260255-79-6 REGISTRY
 CN Antimony alloy, base, Sb 62, Te 27, Ag 4.4, Ge 3.4, Ga 2.9 (9CI) (CA INDEX NAME)
 MF Ag . Ga . Ge . Sb . Te
 CI AYS
 SR CA
 LC STN Files: CA, CAPLUS

Component	Component Percent	Component Registry Number
Sb	62	7440-36-0
Te	27	13494-80-9
Ag	4.4	7440-22-4
Ge	3.4	7440-56-4
Ga	2.9	7440-55-3

1 REFERENCES IN FILE CA (1957 TO DATE)
 1 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1957 TO DATE)

REFERENCE 1

AN 132:201109 CA
 TI Phase change type optical information recording material, its recording method and manufacture of the same
 IN Nobukuni, Natsuko; Horie, Michikazu
 PA Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM B41M005-26
 ICS G11B007-0045; G11B007-24; G11B007-26; G11B007-30
 CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)
 Section cross-reference(s): 56, 75
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000079761	A2	20000321	JP 1999-181249	19990628
	JP 3419347	B2	20030623		
PRAI	JP 1998-186099		19980701		

AB The phase change type optical information recording material comprises X.alpha.Ga.beta.M.chi.Sg.delta.Te.epsilon. (X = Ag, Au, Pd, Pt, Zn; M = Sn, Ge, Si, Pb; .alpha. = 0.0-0.1; .beta. = 0.001-0.1; .chi. = 0.01-0.15; .delta. = 0.5-0.7; .epsilon. = 0.15-0.4; .beta. + .chi. = 0.03-0.25; .alpha. + .beta. + .chi. + .delta. + .epsilon. = 1.0). The initial crystn. of the above recording layer is carried out by local fusion and recrystn.
 ST phase change type optical information recording material disk memory
 IT Optical recording materials
 (erasable; phase change type optical information recording material, its recording method and manuf. of the same)
 IT Optical disks
 Optical memory devices
 Optical recording
 (phase change type optical information recording material, its recording method and manuf. of the same)
 IT 260255-78-5 260255-79-6 260255-80-9
 RL: DEV (Device component use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)
 (in phase change type optical information recording material)

6. ANSWER 81 OF 94 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS
 RN 260255-80-9 REGISTRY
 CN Antimony alloy, base, Sb 63, Te 27, Ag 4.3, Ga 2.8, Ge 2.8 (9CI) (CA INDEX NAME)
 MF Ag . Ga . Ge . Sb . Te
 CI AYS
 SR CA
 LC STN Files: CA, CAPLUS

Component	Component Percent	Component Registry Number
Sb	63	7440-36-0
Te	27	13494-80-9
Ag	4.3	7440-22-4
Ga	2.8	7440-55-3
Ge	2.8	7440-56-4

1 REFERENCES IN FILE CA (1957 TO DATE)
 1 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1957 TO DATE)

REFERENCE 1

AN 132:201109 CA
 TI Phase change type optical information recording material, its recording method and manufacture of the same
 IN Nobukuni, Natsuko; Horie, Michikazu
 PA Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM B41M005-26
 ICS G11B007-0045; G11B007-24; G11B007-26; G11B007-30
 CC 74-12 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)
 Section cross-reference(s): 56, 75
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2000079761	A2	20000321	JP 1999-181249	19990628
JP 3419347	B2	20030623		
JP 1998-186099		19980701		

PRAI JP 1998-186099 19980701
 AB The phase change type optical information recording material comprises X.alpha.Ga.beta.M.chi.Sg.delta.Te.epsilon. (X = Ag, Au, Pd, Pt, Zn; M = Sn, Ge, Si, Pb; .alpha. = 0.0-0.1; .beta. = 0.001-0.1; .chi. = 0.01-0.15; .delta. = 0.5-0.7; .epsilon. = 0.15-0.4; .beta. + .chi. = 0.03-0.25; .alpha. + .beta. + .chi. + .delta. + .epsilon. = 1.0). The initial crystn. of the above recording layer is carried out by local fusion and recrystn.
 ST phase change type optical information recording material disk memory
 IT Optical recording materials
 (erasable; phase change type optical information recording material, its recording method and manuf. of the same)
 IT Optical disks
 Optical memory devices
 Optical recording
 (phase change type optical information recording material, its recording method and manuf. of the same)
 IT 260255-78-5 260255-79-6 260255-80-9
 RL: DEV (Device component use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)
 (in phase change type optical information recording material)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許公開番号

特開2000-79761

(P2000-79761A)

(43)公開日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(51)Int.Cl.	識別記号	FI	テーマコード(参考)
B41M 5/26		B41M 5/26	X
G11B 7/0045		G11B 7/0045	A
7/24	511	7/24	511
7/26	531	7/26	531
7/30		7/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全10頁)

(21)出願番号 特願平11-181249

(22)出願日 平成11年6月28日(1999.6.28)

(31)優先権主張番号 特願平10-188099

(32)優先日 平成10年7月1日(1998.7.1)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 信國 奈津子

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 堀江 通和

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 聡司

(54)【発明の名称】 光学的情報記録用媒体、記録方法及び光学的情報記録用媒体の製造方法

(57)【要約】

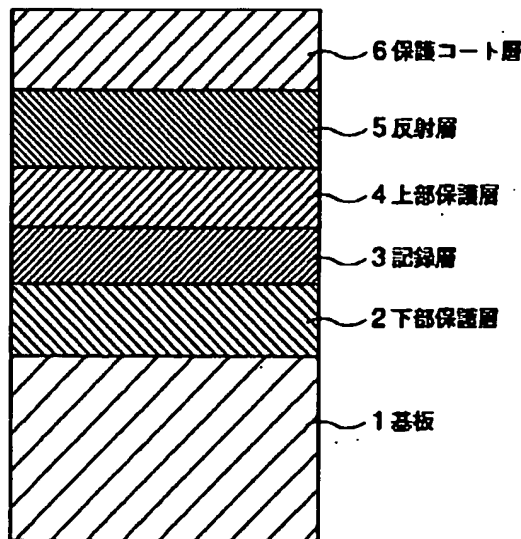
【課題】 本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたもので、その目的は、共晶組成の相変化リライタブル特性を生かしつつ、初期結晶化(初期化)を容易にし、ディスク特性としてジッタ低減を図ることにある。

【解決手段】 基板上に相変化型光記録層が設けられ、相変化記録層への情報の記録再生が結晶状態と非晶状態との間の相変化によって行なわれる光学的情報記録用媒体において、該相変化型光記録層が

【化1】



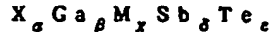
(ただし、XはAg、Au、Pd、PtもしくはZnのうちの少なくとも一種、MはSn、Ge、Si、Pbのうちの少なくとも一種、 $0.0 \leq \alpha \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq \gamma \leq 0.15$ 、 $0.5 \leq \delta \leq 0.7$ 、 $0.15 \leq \epsilon \leq 0.4$ 、 $0.03 \leq \beta + \gamma \leq 0.25$ 、 $\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 1.0$)なる組成を有することを特徴とする光学的情報記録用媒体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に相変化型光記録層が設けられ、相変化記録層への情報の記録再生が結晶状態と非晶状態との間の相変化によって行なわれる光学的情報記録用媒体において、該相変化型光記録層が

【化1】

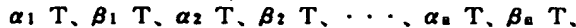


(ただし、XはAg、Au、Pd、PtもしくはZnのうちの少なくとも一種、MはSn、Ge、Si、Pbのうちの少なくとも一種、 $0.0 \leq \alpha \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.5 \leq \delta \leq 0.7$ 、 $0.15 \leq \epsilon \leq 0.4$ 、 $0.03 \leq \beta + x \leq 0.25$ 、 $\alpha + \beta + x + \delta + \epsilon = 1.0$)なる組成を有することを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項2】 基板上に、少なくとも下部保護層、相変化型光記録層、上部保護層及び反射層が設けられ、結晶状態を未記録状態、非晶状態を記録状態とし、少なくとも強弱2値の光強度の変調により非晶質ビットの重ね書きをする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項3】 MがGeである請求項1又は2に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項4】 反射層が、Au、Ag及びAlからなる*



(ただし、 $\alpha_1 + \beta_1 + \alpha_2 + \beta_2 + \dots + \alpha_n + \beta_n = n - j$ ($0 \leq j \leq 2$)、 $m = n - k$ ($k = 0, 1, 2$) 且つnの最小値はk+1以上)、 $\alpha_i T$ ($1 \leq i \leq m$)なる時間に記録層を溶融させるに足る記録パワーPw ($> P_e$)を照射し、 $\beta_i T$ ($1 \leq i \leq m$)なる時間には、 $0 < P_b \leq 0.5 P_e$ (ただし、 $\beta_n T$ においては、 $0 < P_b \leq P_e$ となってもよい)なるバイアスパワーPbを照射する請求項6に記載の記録方法。

【請求項9】 請求項1乃至5のいずれか1つに記載の記録媒体の製造方法であって、相変化型記録層を成膜後、該記録層にエネルギービームを照射して結晶化せしめる初期化操作を行うにあたり、該記録層を局所的に溶融せしめ再凝固することによって結晶化させることを特徴とする光学的情報記録用媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザー光照射による相変化によって生じる反射率差または反射光位相差を利用した記録消去可能な光学的情報記録用媒体及びその記録方法、製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光ディスクには再生専用型、光記録可能型、書換可能型があり、再生専用型はビデオディスク、オーディオディスク、さらには大容量コンピューター用ディスクメモリとしてすでに実用化している。相変化型の光ディスクでは相変化前後で反射率または反射光の位相が変化することを利用するものであり、外部磁界を※50

*群から選ばれた少なくとも一種を90原子%以上含む金属からなる請求項2又は3に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項5】 記録層の厚みが15-30nm、上部保護層の厚みが10-50nm、反射層が厚みが50-500nmである請求項2乃至4のいずれか1つに記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか1つに記載の記録媒体への記録方法であって、記録を、オフパルス区間を設けた3値変調方式にて行なう記録方法。

【請求項7】 オフパルス時のバイアスパワーPbを消去パワーPeに対して $0 < P_b \leq 0.5 P_e$ とする請求項6に記載の記録方法。

【請求項8】 集束された光ビームを照射してマーク長変調された情報を記録するにあたって、長さnT (Tは基準クロック周期、nは2以上の自然数)の非晶質マークを形成する際に、①マーク間では非晶質マークを再結晶化しうる消去パワーPeを照射し、②nTマークを形成する際には、時間nTを以下のようにn-k個にパルス分割し

【化2】

※必要とせず反射光量の違いを検出して再生を行う。相変化型は光磁気型と比較すると、磁石を必要としない、光学系が単純である等の理由によりドライブ作製が容易で、小型化、低コスト化にも有利である。さらに、レーザー光のパワーを変調するだけで、記録・消去が可能であり、消去と再記録を単一ビームで同時に行う、1ビームオーバーライトも可能であるという利点を有する。

【0003】 1ビームオーバーライト可能な相変化記録方式では、記録膜を非晶質化させることによって記録ビットを形成し、結晶化させることによって消去を行う場合が一般的である。この場合、as-depo状態はアモルファスである場合が一般的であるため、初期状態を結晶状態とするためにディスク全面を短時間で結晶化させる必要がある。この工程を初期結晶化と呼ぶ。通常この初期結晶化は数十〜百ミクロン程度に絞ったレーザービームを回転するディスクに照射することにより行なう。

【0004】 光ディスクの記録層材料について、従来、共晶組成近傍の合金材料は非晶質形成能は高いものの、結晶化の際に相分離を伴うため、100nsec未満の短時間の加熱では結晶化できず、オーバーライト可能な光記録媒体の記録層として不適当であると考えられてきた。特に、GeSbTe系3元合金に注目した場合、Te₈₅Ge₁₅共晶組成近傍では実用的な結晶化速度は得られていない。一方、Sb₇₀Te₃₀共晶組成近傍では、反射率変化のみをモニタした極めて初歩的な方法であるけれども、Sb₇₀Te_{1-x} ($0.58 < x < 0.75$) 2元合金が結晶-非晶質状態間で繰り返し記録消去可能で

あることは米国特許5015548号に開示されている。

【0005】本発明者らは、単純化のためSbTeからなる2元合金に注目し、従来の説にとらわれず共晶組成近傍の結晶化/非晶質化特性につき、より高密度記録に適した光ディスク評価機を用い、マーク長記録への適性の観点から再検討を行なった。その結果、Sb₇₀Te₃₀共晶組成近傍のSbTe合金を主成分とする記録層は初期結晶化は困難であるものの、一旦初期結晶化してしまえば以後の非晶質-結晶相変化による記録消去は極めて高速に行なうことができることを見出した。

【0006】本発明者らの知見によれば、このような共晶組成近傍の材料を用いる最大の利点は、非晶質マークの周辺部あるいは、消去されたマーク内に初期化状態と反射率の異なる粗大グレインが生じにくいということである。これは、結晶成長が相分離によって律速されている共晶点近傍の合金に特有の現象である。しかしながら、このような材料は、固相での結晶化速度を高めようとすると、非晶質マークを形成する際の再凝固時の再結晶速度まで極端に速くなってしまい、溶融領域の外周部が再結晶化して非晶質マークの形成が不十分になりやすいという問題がある。すなわち共晶点近傍では、結晶化速度は相分離のための原子の拡散速度によって支配されており、拡散速度が最大となる融点直下まで加熱しないと結晶化による高速消去ができないのである。また、現在広く使用されているGeTe-Sb₂Te₃疑似2元合金組成近傍の記録層にくらべて、高結晶化速度が得られる温度範囲が狭く、かつ、高温に偏っている。従って、高結晶化速度と十分な大きさの非晶質マークの形成とを両立させるためには、再凝固時、融点近傍での冷却速度をとりわけ大きくしてやる必要があった。

【0007】本発明者等はさらにこの共晶組成近傍でGeもしくはInを添加した3元系材料につき評価したところ、SbTe共晶近傍のGeSbTe系3元合金は、特定の記録パルスパターンを用いた場合、繰り返しオーバーライトにおいて広く知られているGeTe-Sb₂Te₃疑似2元合金近傍の材料より劣化が少ない、あるいは、マーク長記録したときのマークエッジのジッタが小さいという利点があることを見出した。また、結晶化温度がSb₇₀Te₃₀2元共晶合金より高く、経時安定性に優れていることもわかった。しかしながら、成膜によってできた非晶質膜をいったん全面結晶化し初期化するのがSbTe共晶合金に比べても極めて困難なため、實際上、量産には不向きであった。

【0008】これらの問題を解決するために、Sb₇₀Te₃₀に第3元素を加えた文獻としては特開平1-115685号公報、特開平1-115686号公報、特開平1-251342号公報、特開平1-303643号公報等が挙げられるが、添加元素についてとりわけどれが有効であり、また2元素以上を同時に添加し4元素以上

とすることについては開示されていない。その他、この共晶組成を含むSbTe2元系に第3元素を添加した例として、特開平1-100745号公報、特開平1-100746号公報、特開平1-100747号公報、特開平1-100748号公報があげられる。しかし、これら一連の公知文獻ではSb₄₀Te₆₀金屈化合物組成も母体として含まれており、必ずしもSb₇₀Te₃₀共晶組成に注目したものではなく、よって、Sb₇₀Te₃₀共晶組成特有の問題点である初期化の困難さや、経時安定性の不十分さを解決してより信頼性の高い実用的な媒体を形成する方法に関して開示されていない。

【0009】SbTe共晶組成近傍の相変化媒体に関しては、成膜後の記録層を結晶化させる初期化操作が困難であるために、生産性が低く実用に供されないという深刻な問題があった。このため、初期化の容易な金屈化合物組成近傍の材料、あるいはその疑似2元合金のみが、実用的な特性を示すと考えられていた。近年、Sb₇₀Te₃₀共晶組成近傍にAg、Inを同時に添加することで、Inによる経時安定性の改善と、Agによる初期化の容易化が同時に達成されることが報告されている(特開平4-232779号公報、特開平5-185732号公報)。これは、特定の組み合わせの2元または3元素を適量添加することにより、Sb₇₀Te₃₀共晶組成2元材料の特性が飛躍的に改善され実用的レベルに達しうを示している。このような記録層のうち有用な材料は、4または5元合金の組み合わせ及び組成をそれぞれ最適化する必要から、きわめて限定的な場合にだけ明らかにされている(特開平8-267926号公報等)。さらに未知の限定的組み合わせ及び組成があり、一層の改善が得られることが期待されるが、その発見には通常の多元合金の場合と同じく、きわめて多大な努力を必要とする。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたもので、その目的は、共晶組成の相変化リライタブル特性を生かしつつ、初期結晶化(初期化)を容易にし、ディスク特性としてジッタ低減を図ることにある。

【0011】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、従来の知られているSbTe共晶近傍組成の内、特定の5種類の元素を特性範囲で有するものを記録層に用いた場合に、上記の目的が達せられることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は、基板上に相変化型光記録層が設けられ、相変化記録層への情報の記録再生が結晶状態と非晶状態との間の相変化によって行なわれる光学的情報記録用媒体において、該相変化型光記録層が

【0012】

【化3】



5

【0013】(ただし、XはAg、Au、Pd、PtもしくはZnのうちの少なくとも一種、MはSn、Ge、Si、Pbのうちの少なくとも一種、 $0.0 \leq \alpha \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.5 \leq \delta \leq 0.7$ 、 $0.15 \leq e \leq 0.4$ 、 $0.03 \leq \beta + x \leq 0.25$ 、 $\alpha + \beta + x + \delta + e = 1.0$)なる組成を有することを特徴とする光学的情報記録用媒体にある。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明におけるディスクの層構成は、例えば図1に模式的に示すように、基板1上に少なくとも下部保護層2、相変化型記録層3、上部保護層4、反射層5を設けてなる。保護層2及び4、記録層3、反射層5はスパッタリング法などによって形成される。記録膜用ターゲット、保護膜用ターゲット、必要な場合には反射層材料用ターゲットを同一真空チャンパー内に設置したインライン装置で膜形成を行なうことが各層間の酸化や汚染を防ぐ点で望ましい。また、生産性の面からもすぐれている。また、反射層5の上および基板1の下に、紫外線硬化樹脂からなる保護コートが設けられても良い。また、上記層構成以外に相変化記録層3の上下等に拡散防止層等を設けてもよい。

【0015】本発明で使用する記録層は、 $XGaMSbTe$ 合金薄膜(XはAg、Au、Pd、PtもしくはZnのうちの少なくとも一種、MはSn、Ge、Si、Pbのうちの少なくとも一種)であり、 $SbTe_2$ 元合金系における $Sb_{70}Te_{30}$ 共晶点組成近傍をベースに①Ga及び②Si、Sn、Ge及びPbのうち少なくとも一種を特定量添加した点がポイントである。好ましくは③Ag、Au、Pd、Pt及びZnのうちの少なくとも一種を特定量添加する。

【0016】本発明の記録媒体では、 $Sb_{70}Te_{30}$ 比を一定に示した線上では基本的にSb相と Sb_2Te_3 相が相分離することを逆に利用していると考えられる。即ち、光記録媒体において非晶質マークを形成するような非平衡な過冷却状態では、過剰のSbが含まれると再凝固時にまず微小Sbクラスタが析出する。このSbクラスタが結晶核となって非晶質マーク中に残存するため、以後の非晶質膜の消去(再結晶化)は相分離に時間をかけることなく短時間で終了するものと考えられる。

【0017】本発明の記録媒体の記録特性すなわち非晶質および結晶化の可逆的プロセスは、ほとんどSb/Te比、すなわち母体となる $Sb_{70}Te_{30}$ 共晶組成に含まれる過剰Sb量で決まる。Sbが多くなれば急冷状態で析出するSbクラスタサイトが増え、結晶核生成が促進されると考えられる。これは、各結晶核から同一結晶成長速度を仮定しても、成長した結晶粒で埋め尽くされるに要する時間が短縮され、結果として非晶質マークを結晶化するに要する時間が短縮されることを意味する。従って、高線速度で短時間のレーザー光照射で消去する場

6

合に有利である。一方、記録層の冷却速度は記録時の線速度にも依存する。すなわち、同一層構成であっても低い線速度ほど冷却速度は低下する。従って、低い線速度ほど非晶質形成のための臨界冷却速度が小さい組成、すなわち過剰Sb量の少ない組成が望ましい。まとめると $Sb_{70}Te_{30}$ 共晶組成を基準として、過剰Sb量が多い組成ほど高線速度に適している。

【0018】本発明記録層に含まれる各元素の組成は次の範囲である。すなわち、組成

【0019】

【化4】



【0020】において、 α の下限値は0.0、上限値は0.1、好ましくは0.01以上とするが最も好ましくは0.06である。また β の下限値は0.001、上限値は0.1、好ましくは0.03である。 x の下限値は0.01であり、上限値は0.15、好ましくは0.10である。 δ の下限値は0.5、好ましくは0.55であり、上限値は0.7、好ましくは0.65である。 e の下限値は0.15であり、上限値は0.4である。また $\beta + x$ としては、下限値としては0.03であり、上限値としては0.25、好ましくは0.13である。なお、上記組成において $\alpha + \beta + x + \delta + e = 1.0$ である。要するに、これらの数値は金属の成分比率を示すものであり、X又はMについては2種以上の場合もあるが、この場合は合計量をベースとする。本発明者らの検討によれば、上記のように組成を限定することにより、特にCDと互換性のあるCD-Eとして高々CD線速の6倍速度(7.2~8.4m/s)でオーバーライトする場合に、繰り返しオーバーライト耐久性及び経時安定性にすぐれた組成として選択的に用いることができる。

【0021】上記組成において、GaとM(Sn、Ge、Si、Pbのうちの少なくとも1種)は結晶化温度を高め、経時安定性を高める効果を有する。Mのみを添加した場合には、経時安定性を得るためにはおよそ3原子%以上が必要であるが、15原子%を超えると経時安定性の改善と引き替えに、急激に初期結晶化が困難になるという問題点がある。一方、Gaを単独で添加した場合、室温での保存安定性および初期化作業を容易にするためには3原子%は必要であるが、10原子%をこえて含まれると相分離が生じ易く、繰り返しオーバーライトにより偏析が起きるため好ましくない。一方繰り返しオーバーライト耐久性を10000回以上保証するためには上記Ga添加量を3原子%未満に減らす必要があるが、一方で非晶質マークの経時安定性および初期化作業を容易化させるためには不十分である。そこで本発明では、Ga及びMを同時に少量添加することにより、初期化操作を困難にすることなく、また、繰り返しオーバーライトによる偏析を招くことなく、非晶質状態の熱的安定性を改善し、非晶質の記録ビットを経時安定性を高め

る。すなわち、MとGaの合計の添加量については、3原子%以上25原子%以下である。3原子%未満では経時安定性の改善効果が不十分であり、25原子%をこえるとMもしくはGa量がどのような割合で添加されようとも、繰り返しオーバーライトによる偏析や初期化の困難さを招く。また、GaもしくはM含有量が単独でそれぞれ10原子%もしくは15原子%をこえると上記のような問題が生じやすいので好ましくない。Mの中ではGeは結晶化速度の低下を招きにくく、5%以下の少量添加でも結晶化温度を高め、熱的安定性を改善するのに効果があり、偏析も生じにくいので、特に好ましい。

【0022】X (Ag, Au, Pd, Pt, Zn) は成膜直後の非晶質膜の初期化を容易にする効果がある。初期化方法にもよるが10原子%未満の添加で十分であり、多すぎるとかえって経時安定性を損ねたり、記録マーク端のジッタが悪化したりすることがある。また少なすぎても効果が十分でない傾向にある。元素Xの添加により初期化が容易になるメカニズムは必ずしも明らかではないが、Sbクラスターと併せて微細なZnSb相やAgSb相などのXSb相が析出し結晶核として働くためと考えられる。中でも、Zn及びAgは結晶化が容易となり、かつジッタの悪化も少なく、好ましい。特にAgはジッタが悪化せず、好ましい。SbTe共晶にX=Ag, Au, Pd, Pt, Zn、さらにM=Si, Sn, Ge, PbおよびGaを添加することにより、非晶質マークの経時安定性を維持しつつ、初期化操作における結晶化時間が短縮される。X, M、及びGaの添加により、母体となるSbTeが共晶となるのはSb₆₀Te₄₀からSb₆₅Te₃₅程度にすればよい。従って、本発明で使用する。

【0023】

【化5】



【0024】合金全体としての線速依存性は上記のようにこの組成をベースに過剰のSbをどれだけ含むかによって決まる。高線速に対応させるには、前述のように過剰なSb量を増やせばよいが、あまり増やすと非晶質ビットの安定性が損なわれるので、 $0.5 \leq \delta \leq 0.7$ であることが好ましい。より好ましくは、 $0.55 \leq \delta \leq 0.65$ である。

【0025】なお、記録層は上記の5種の元素以外の元素を含んでいてもよい。また、記録層の膜厚は通常5-40nm、好ましくは15-30nmである。本発明における記録媒体の基板としては、ガラス、プラスチック、ガラス上に光硬化性樹脂を設けたもの等のいずれであってもよいが、成型の容易さからプラスチックが好ましく、特にコストを含む生産性の面でポリカーボネート樹脂が好ましい。記録層の上下に用いることができる保護層の材料は、屈折率、熱伝導率、化学的安定性、機械的強度、密着性等に留意して決定される。一般的には透

明性が高く高融点である誘電体であり、特にMg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ho, Er, Yb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Zn, Al, Si, Ge, Pb等の酸化物、硫化物、窒化物、炭化物やCa, Mg, Li等のフッ化物を用いることができる。これらの酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、フッ化物は必ずしも化学量論的組成をとる必要はなく、屈折率等の制御のために組成を制御したり、混合して用いることも有効である。繰り返し記録特性を考慮すると誘電体の混合物がよい。より具体的にはZnSや希土類硫化物と酸化物、窒化物、炭化物等の耐熱化合物の混合物が挙げられる。記録層と基板との間に設けられた下部保護層は、特にプラスチック基板の熱変形を抑える機能も求められるので、その膜厚は通常50nm以上であるが、あまり厚いと内部応力によりクラックが生じ易くなるので好ましくは50-500nmである。通常はこの範囲から、光干渉効果を考慮して反射率や、記録前後の反射率差、位相差が適当な値になるように選ばれる。記録層と反射層との間に設けられる上部保護層も同様の材料が使用されるが、その膜厚範囲は通常10以上50nm以下である。その最大の理由は、反射層への放熱を有効に作用させるためである。放熱を促進し、記録層再凝固時の冷却速度を高める層構成を採用することで、再結晶化の問題を回避しつつ、高速結晶化による高消去比を実現する。上部保護層の膜厚が大きすぎると、記録層の熱が反射層に到達する時間が長くなり、反射層による放熱効果が有効に作用しないことがある。すなわち、反射層は熱を吸みだすポンプであり、上部保護層はポンプへ熱流を伝える配管であると見なせる。保護層が厚いということは配管が長いということであり、いくらポンプの性能が高くても（即ち反射層の熱伝導が大きくても）有効に作用しない。配管の流量は配管の太さ、つまり上部保護層の熱伝導率にも作用されるが、一般に100nm未満の薄膜の熱伝導率はバルクの熱伝導率より2-3桁以上小さく大差はないから、厚さが重要な因子となる。一方、上部保護層が薄すぎると、記録層の溶融時の変形等によって破壊されやすく好ましくないことがある。また、放熱効果が大きすぎて記録に要するパワーが不必要に大きくなる傾向にある。

【0026】反射層の材質としては反射率の大きい物質が好ましく、通常はAu, Ag, Al等の金属である。特に熱伝導率が大きく上部誘電体層を介しても放熱効果が大きいAu, Ag及びAlからなる群から選ばれる少なくとも一種を90原子%以上含む金属が好ましい。反射層自体の熱伝導率制御、耐腐蝕性改善のためTa, Ti, Cr, Mo, Mg, V, Nb, Zr等を少量加えてもよい。特にAl_xTa_{1-x} (0.9 < x < 1) なる合金は、耐腐蝕性に優れており媒体の信頼性を向上させる上で効果である。反射層の膜厚としては、透過光がなく完全に入射光を反射させるために50nm以上が望まし

い。また、膜厚が大きすぎると、放熱効果に変化はな
いたずらに生産性を悪くし、また、クラックが発生しや
すくなるので500nm以下とするのが望ましい。上部
保護層の膜厚が40以上50nm以下の場合には特に、
反射層を高熱伝導率にするため、含まれる不純物量を2
原子%未満とするのが好ましい。

【0027】上記のような放熱を促進させる層構成は、
相変化媒体では「急冷構造」と呼ばれ、それ自体は公知
である（特開平2-56746号公報、Jpn. J. A
pp. Phys., Vol. 28 (1989), su
pp. 28-3, 123ページ）。記録方法として
は、本発明の相変化媒体はこれまでGeTe-Sb₂Te₃
疑似2元合金系で用いられてきた記録パワーPwと
消去パワーPeの2値で変調する場合よりも、オフパル
ス区間を設けることが望ましい。

【0028】2値変調のオーバーライトも可能ではある*

$$\alpha_1 T, \beta_1 T, \alpha_2 T, \beta_2 T, \dots, \alpha_n T, \beta_n T,$$

【0031】（但し、 $n-j=\alpha_1+\beta_1+\dots+\alpha_n+\beta_n$
($0\leq j\leq 2$)、 $m=n-k$ ($k=0, 1, 2$) かつ
 $n_{\text{ain}}-k\geq 1$)

$\alpha_1 T$ ($1\leq i\leq m$) なる時間に記録層を熔融させるに
足る記録パワーPw ($>Pe$) を照射し、 $\beta_1 T$ ($1\leq$
 $i\leq m$) なる時間には、 $0<Pb\leq 0.5Pe$ (た
だし、 $\beta_n T$ においては、 $0<Pb\leq Pe$ となりうる) なる
バイアスパワーPbを照射してオーバーライトする。

【0032】図3に(a) $Pb=Pe$ とした場合と、
(b) $Pb=0$ (極端な場合) とした場合の記録層の温
度変化を模式的に示した。3個に分割された分割パル
スの、1番目のパルスP1と2番目のパルスP2が照射さ
れる間の位置を想定している。図3(a)では後続の記
録パルスによる加熱の影響が前方に及ぶために、1番目
の記録パルス照射後の冷却速度が遅く、かつオフパル
ス区間でもPeが照射されるため、オフパルス区間での温
度降下で到達する最低温度TLが融点近傍に留まってい
る。一方、図3(b)では、オフパルス区間のPbがほ
んど0のため、TLは融点から十分下がった点まで下
がり、かつ、途中の冷却速度も大きい。非晶質マークは
1番目のパルス照射時に溶解し、その後のオフパルス時
の急冷によって形成される。

【0033】前述のように、本発明の相変化記録層のよ
うなSbTe共晶近傍の組成には融点近傍でのみ大きな
結晶化速度を示すと考えられる。従って、図3(a)に
示す温度プロファイルをとることは、再結晶化を抑制
し、良好な非晶質マークを得る上で重要なことである。
逆に、冷却速度及びTLを制御することで再結晶化をほ
ぼ完全に抑制し、熔融領域とほぼ一致するクリアな輪郭
を有する非晶質マークが得られるためマーク端において
低ジッタが得られる。一方、従来のGeTe-Sb₂Te₃ 疑似2元系合金では、図3(a)、(b)いずれの
温度プロファイルでも非晶質マーク形成プロセスに大差※50

*が、本発明においては図2に示すようなオフパルス区間
を設けた3値変調方式を用いることで、パワーマー
ジ、記録時線速マージンを広げることができる。具体的
には、本発明では、上記のような媒体に、さらに以下の
記録方法を合わせ用い、記録層の再凝固時の冷却速度を
正確に制御することで、マーク長記録に適した本発明記
録層材料の特徴をさらに遺憾なく発揮させることができ
る。さらに遺憾なく発揮させることが可能となる。図
2に光記録時のレーザーパワーの照射パターンの好まし
い例を示す。

【0029】長さnT (Tは基準クロック周期、nは自然
数) のマークを形成する際には、時間nTを、以下の
ようにn-k個にパルス分割し、

【0030】

【化6】

※がない。なぜなら、広い温度範囲で速度は若干遅いもの
の再結晶化を示すからである。この場合、パルス分割方
法によらずある程度の再結晶化が生じ、これが非晶質マ
ーク周辺の粗大グレインとなってマーク端でのジッタを
悪化させる傾向がある。この記録層組成では、オフパ
ルスは必須ではなく、むしろ従来の2値変調によるオー
ーライトが単純で望ましい。すなわち、このような3値
変調方式は本発明の媒体に対して特有の効果を生じるの
である。

【0034】SbTe共晶を用いた記録層を結晶化温度
以上で固相にて結晶化させる初期結晶化では、結晶化が
遅く生産性が良くないことは既に述べた。これは、成膜
直後の非晶質状態から、いったん相分離させ安定な結晶
状態を形成する必要があるためと考えられる。通常この
相分離には固相(融点以下)では1μ秒以上の加熱が必要
である。例えば記録層としてGe₂Sb₂Te₅を用
いた場合に成膜後(as-depositedあるいはas-depo. 状態)のディスクを十分高速に結晶化
できる条件で、Ge₁₀Sb₆₆Te₂₄等の記録層のディス
クの初期結晶化を試みると多くの部分が結晶化しないま
まアモルファス状態として残ってしまう。しかしなが
ら、本発明者らの知見によれば、いったん初期化してし
まえば、以後は高速で結晶化(消去)できるようにな
る。as-depo. 状態の膜が、結晶化しにくい原因
の一つはas-depoのアモルファスの状態が記録マ
ークのアモルファスの状態と異なり結晶化しにくい
ためと考えられる。また、結晶核がas-depo状態の記
録層にはほとんどないことが結晶化しにくい原因とな
っていることが考えられる。実際、光学顕微鏡で初期結
晶化を試みた部分の観察をすると、結晶化のすすんだ部
分が高反射率の島状に観察される。これは結晶核のできた
部分でのみ結晶化がすすんでいるとすれば理解できる。

【0035】しかしながら、本発明においては、特定組

成の記録層を用いることにより上記の問題を解決できる。さらに、初期化に要する時間を短縮し、確実に1回の光ビームの照射で初期化するための方法として、本発明では溶融初期化が有効である。例えば、直径10〜数百 μm 程度に集束した光ビーム（ガスもしくは半導体レーザー光）あるいは長軸50〜数百 μm 短軸1〜10 μm 程度の楕円状に集束した光ビームを用いて局所的に加熱し、ビーム中心部に限定して溶融させる。その結果、記録媒体が破壊されるおそれがない一方で、加えて、ビーム周辺部の加熱により、溶融部が余熱されるため冷却速度が遅くなり、良好な再結晶化が行われる。溶融初期化自体は公知の方法であるが、本発明にとっては特に有効である。この方法を用いれば、例えば、従来の固相結晶化に対して10分の1に初期化時間を短縮でき、生産性が大幅に短縮できるとともに、オーバーライト後の消去時に結晶性の変化を防止できる。

【0036】

【実施例】以下実施例をもって本発明を詳細に説明する。以下では書き換え可能CDにおける標準的な評価方法・基準を用いているが、本発明の媒体は必ずしも特定のフォーマットの媒体に限定されるものではない。以下で示す合金記録層の検討にあたっては、 $\text{Ag}_{50}\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{60}\text{Te}_{27}$ 、 $\text{Ag}_{50}\text{Ga}_{5}\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{61}\text{Te}_{26}$ 、 $\text{Ag}_{50}\text{Ga}_{5}\text{Sb}_{63}\text{Te}_{27}$ 、 $\text{Zn}_{50}\text{In}_{20}\text{Sb}_{63}\text{Te}_{30}$ 、 $\text{Ga}_{50}\text{Sb}_{65}\text{Te}_{30}$ 合金ターゲットと、 Sb 、 Ge 、 Ag もしくは Sb_{2}Te_3 等の合金のうちの少なくとも2種のターゲットでコスバックを利用した。各ターゲットの放電パワーを調整することで組成の調整を行った。得られた合金薄膜の組成は、化学分析によって構成された蛍光X線強度で測定した。

【0037】実施例1

ポリカーボネート基板上に $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 層を103nm、記録層として $\text{Ag}_{4.4}\text{Ga}_{1.7}\text{Ge}_{5.6}\text{Sb}_{64.8}\text{Te}_{23.5}$ 層を16nm、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 層を41nm、 $\text{Al}_{99}\text{Ta}_1$ 合金層を200nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4 μm 設けディスクを作成した。このディスクを、楕円形の照射ビームの長軸の長さを108 μm 短軸の長さを1.5 μm 程度とした光ディスク初期化装置を用い、線速度4m/s、ビーム送り速度（ディスク半径方向）40 $\mu\text{m}/\text{回転}$ 、レーザーパワー350mWで3回走査し、さらに、光ディスク評価装置（レーザー波長780nm、 $\text{NA}=0.55$ ）を用いて、2.4m/sの線速度で8mWのDC光をランドとグルーブそれぞれ1回ずつトラッキングをかけて照射し初期結晶化を行った。初期結晶化は問題なく行なえた。記録は図2のような方法で行なった。即ち、光ディスク評価装置（レーザー波長780nm、 $\text{NA}=0.55$ ）を用いて、1.2m/sから4.8m/sまでの線速度でEFMランダム信号（クロック周波数4.32MHzを

その都度線速度にあわせて、記録線速度/1.2倍とした）の記録を行なった。記録時には $\alpha_1=1$ 、 $\alpha_i=0.5$ ($i \geq 2$)、 $\beta_i=0.5$ ($i \geq 1$)とし、 $P_e/P_w=0.5$ で一定とし、 P_w を8mWから17mWまで振って記録を行なった。なお、この際の P_b は0.8mWで一定とし、 $m=n-1$ とした。ジッタの測定は2.4m/sで行なった。このときの結果を図4に示す。図4より良好な特性が得られていることが分かる。さらに、記録された信号は、温度80℃、80%RHの環境下に100時間放置後も全く劣化がみられなかった。

【0038】実施例2

ポリカーボネート基板上に $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 層を103nm、記録層として $\text{Ag}_{4.8}\text{Ga}_{4.8}\text{Ge}_{5.5}\text{Sb}_{59.9}\text{Te}_{25.0}$ 層を16nm、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 層を41nm、 $\text{Al}_{99}\text{Ta}_1$ 合金層を200nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4 μm 設けディスクを作成した。このディスクを、楕円形の照射ビームの長軸の長さを108 μm 短軸の長さを1.5 μm 程度とした光ディスク初期化装置を用い、線速度4m/s、ビーム送り速度（ディスク半径方向）40 $\mu\text{m}/\text{回転}$ 、レーザーパワー360mWで3回走査し、さらに、光ディスク評価装置（レーザー波長780nm、 $\text{NA}=0.55$ ）を用いて、2.4m/sの線速度で9mWのDC光をランドとグルーブそれぞれ1回ずつトラッキングをかけて照射し初期結晶化を行なった。初期結晶化は問題なく行なえた。記録は図2のような方法で行なった。即ち、光ディスク評価装置（レーザー波長780nm、 $\text{NA}=0.55$ ）を用いて、1.2m/sから4.8m/sまでの線速度でEFMランダム信号（クロック周波数4.32MHzをその都度線速度にあわせて、記録線速度/1.2倍とした）の記録を行なった。記録時には $\alpha_1=1$ 、 $\alpha_i=0.5$ ($i \geq 2$)、 $\beta_i=0.5$ ($i \geq 1$)とし、 $P_e/P_w=0.5$ で一定とし、 P_w を8mWから17mWまで振って記録を行なった。なお、この際の P_b は0.8mWで一定とし、 $m=n-1$ とした。ジッタの測定は2.4m/sで行なった。このときの結果を図5に示す。図5より良好な特性が得られていることが分かる。ただし、記録された信号について、温度80℃、80%RHの環境下に100時間放置後、1分間の測定中におけるC1エラーの最大値が17ブロック/秒から99ブロック/秒に増加した。

【0039】比較例1

ポリカーボネート基板上に $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 層を100nm、記録層として $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{67}\text{Te}_{23}$ 層を20nm、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ 層を20nm、 $\text{Al}_{99.5}\text{Ta}_{0.5}$ 合金層を200nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4 μm 設けディスクを作製した。このディスクを、楕

円形の照射ビームの長軸の長さを80 μ m短軸を1.3 μ m程度とした光ディスク初期化装置を用い、実施例と同様に初期結晶化を試みたが不完全なむらのある初期結晶化しかできなかった。むらをなくするために高いレーザーパワーを使用したところ熱による劣化のため欠陥が発生してしまった。

【0040】比較例2

ポリカーボネート基板上に(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層を80nm、記録層としてZnS In₂ Sb₆₂Te₃₁層を20nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層を20nm、Al_{99.6}Ta_{0.6}合金層を200nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4 μ m設けディスクを作製した。このディスクを、楕円形の照射ビームの長軸の長さを80ミクロン、短軸の長さを1.4 μ m程度とした光ディスク初期化装置を用い、線速度4.5m/s、ビーム送り速度50 μ m/回転(ディスク半径方向)レーザーパワー250mWで初期結晶化を試みたところ、問題なく初期化ができた。光ディスク評価装置(レーザー波長780nm、NA0.55)を用いて、2.4m/sの線速度でEFMランダム信号(クロック周波数4.32MHzを2倍とした)の記録を行なった。記録は図2のような方法を用い、 $\alpha_1 = 1$ 、 $\alpha_i = 0.5$ ($i \geq 2$)、 $\beta_i = 0.5$ ($i \geq 1$)とし、Pw=13mW、Pe=6.5mw、Pb=0.8mWとした。実際の信号特性を示すジッタの値は最短マーク長でクロック周期の10%未満となり、初期特性は良好であった。また、1000回オーバーライト後もジッタもやはりクロック周期の10%未満で良好であった。しかし、記録された信号は、温度80℃、湿度80%RHの環境下に100時間放置した後に劣化し、ジッタがクロック周期の20%に達した。一部で非晶質ビットが再結晶化し、消えかけていることがわかった。

【0041】比較例3

ポリカーボネート基板上に(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層を103nm、記録層としてAg₅Ga₅Sb₆₃Te₂₇300Wに0.03AのSb₂Te₃でコスバックした層を16nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層を41nm、Al₉₉Ta₁合金層を200nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4 μ m設けディスクを作製した。このディスクを、長軸の長さ108 μ m、短軸の長さ1.5 μ m程度の楕円形の照射ビームを用いた光ディスク評価装置を用い、線速度4m/s、ビーム送り速度(ディスク半径方向)40 μ m/回転で3回走査し、さらに光ディスク評価装置(レーザー波長780nm、NA0.55)を用いて、2.4m/sの線速度で9.5mWのDC光をランドとグルーブそれぞれ1回ずつトラッキングをかけて照射し初期結晶化を行なった。初期結晶化は問題なく行なえた。光ディスク評価装置(レーザー波長780nm、

NA0.55)を用いて1.2m/sから4.8m/sまでの線速度でEFMランダム信号(クロック周波数4.32MHzをその都度線速度にあわせて、記録線速度/1.2倍とした)の記録を行なった。記録は図2のような方法を用い、 $\alpha_1 = 1$ 、 $\alpha_i = 0.5$ ($i \geq 2$)、 $\beta_i = 0.5$ ($i \geq 1$)とし、Pe/Pw=0.5で一定とし、Pwを8mWから17mW振って記録を行なった。なお、この際のPbは0.8mWで一定とし、m-n-1とした。ジッタの測定は2.4m/sで行なった。このときの結果を図6に示す。図6から良好な特性が得られていることが分かる。しかしながら記録された信号は80℃、80%RHの高温高湿下で100時間経った後、結晶化し消え始めていた。

【0042】実施例3

ポリカーボネート基板上に(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層を103nm、記録層としてAg_{4.7}Ga_{4.7}Ge_{4.6}Sb_{61.3}Te_{24.7}層を16nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層を41nm、Al_{99.6}Ta_{0.6}合金層を200nm、順次マグネトロンスパッタリング法にて積層し、さらに紫外線硬化樹脂を4 μ m設けディスクを作製した。このディスクを、楕円形の照射ビームの長軸の長さを108 μ m短軸の長さを1.5 μ m程度とした光ディスク初期化装置を用い、線速度4m/s、ビーム送り速度(ディスク半径方向)40 μ m/回転、レーザーパワー230mWで3回走査し、さらに、光ディスク評価装置(レーザー波長637nm、NA0.60)を用いて、3.5m/sの線速度で5mWのDC光をランドとグルーブそれぞれ1回ずつトラッキングをかけて照射し初期結晶化を行なった。光ディスク評価装置(レーザー波長637nm、NA0.60)を用いて、3.0m/sの線速度で基本クロック周波数26.2MHzの8-16変調ランダム信号の記録を行なった。記録は図2のような方法を用い、 $\alpha_1 = 0.3$ 、 $\alpha_i = 0.25$ ($i \geq 2$)、 $\beta_i = 0.25$ ($i \geq 1$)とし、Pw=10mW、Pe=5mWで記録を行なった。ジッタの測定には3.5m/sで再生し $\sigma/T=10.5\%$ が得られた。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、共晶組成のリライタブル特性を生かしつつ、初期結晶化を容易にし、ジッタ低減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光学的情報記録用媒体の層構成の一例を示す模式的断面図

【図2】本発明の光学的情報記録用媒体への光記録時のレーザーパワーの照射パターンの一例を示す説明図

【図3】記録層の温度プロファイルの説明図

【図4】実施例1のマークジッタの等高線図

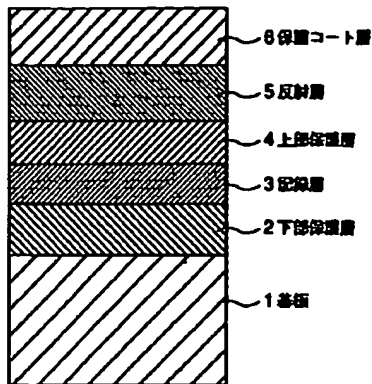
【図5】実施例2のマークジッタの等高線図

【図6】比較例3のマークジッタの等高線図

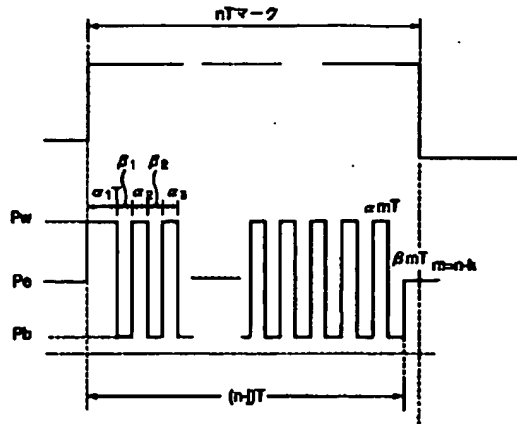
【符号の説明】

- 1 基板
2 下部保護層
3 相変化型記録層
4 上部保護層
5 反射層
6 保護コート層

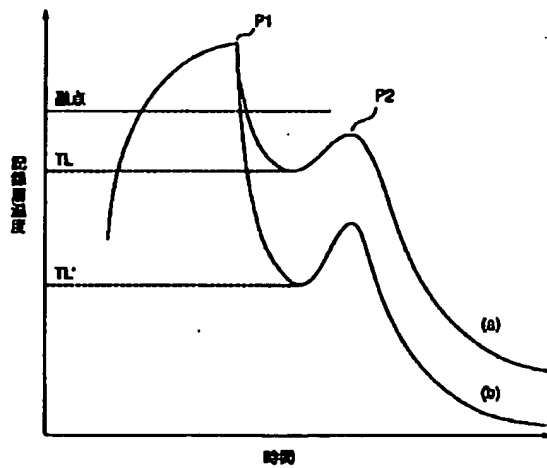
【図1】



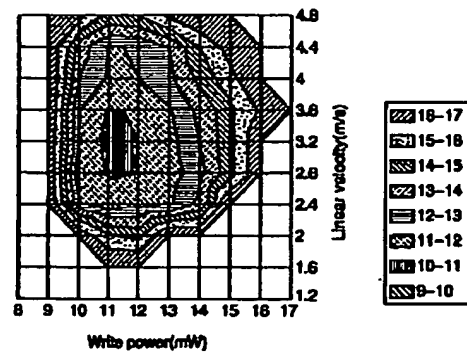
【図2】



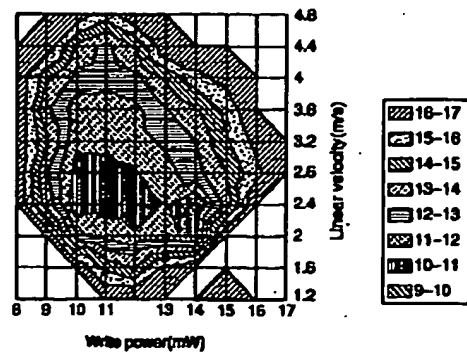
【図3】



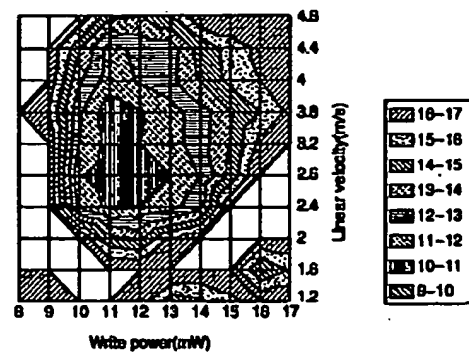
【図4】



【図5】



【図6】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the medium for optical information record using the reflection factor difference or reflected light phase contrast produced by the phase change by laser beam irradiation in which record elimination is possible and its record method, and the manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] There are an only for [reproduction] type, an optical recording possible type, and rewritable type in an optical disk, and the only for [reproduction] type has already put the videodisk, the audio disk, and the further in practical use as disk memory for mass computers. In a phase-change type optical disk, it reproduces by not using that a reflection factor or the phase of the reflected light changes before and behind a phase change, and not needing an external magnetic field, but detecting the difference in the amount of reflected lights. the optical system for which a phase-change type does not need a magnet as compared with an optical MAG type is simple -- etc. -- drive production is easy by the reason and it is advantageous also to a miniaturization and low-cost-izing Furthermore, it has the advantage that record and elimination are possible only by modulating the power of a laser beam, and 1 beam over-writing which performs elimination and re-record simultaneously with a single beam is also possible.

[0003] The case where it eliminates by forming a record bit and making it crystallize by making record film make it amorphous by the phase-change recording method in which 1 beam over-writing is possible is common. In this case, since the as-depo state has the common case of being amorphous, in order to make an initial state into a crystallized state, it needs to crystallize the whole disk surface for a short time. This process is called initial crystallization. Usually, this initial crystallization is performed by irradiating the disk turning around the laser beam extracted to about dozens-100 microns.

[0004] Conventionally, although the charge of an alloy near the eutectic composition of amorphous organization potency is high, since it is accompanied by phase separation in the case of crystallization, by heating of a short time for less than 100ns, it could not crystallize but the record layer material of an optical disk has been considered to be unsuitable as a record layer of the optical recording medium [over-write / medium]. When GeSbTe system the alloy of 3 yuan is observed especially, a practical crystallization speed is not obtained near the Te85germanium15 eutectic composition. On the other hand, although it is the very elementary method which carried out the monitor only of the reflection factor change near the Sb70Te30 eutectic composition, it is indicated by U.S. JP,5015548,B that record elimination is [of Sb_xTe_{1-x} ($0.58 < x < 0.75$) yuan] repeatedly possible for an alloy between crystal-amorphous states.

[0005] This invention persons performed re-evaluation from a viewpoint of the fitness to mark length record using the optical disk evaluation machine which was not caught by the conventional opinion paying attention to the 2 yuan alloy which consists of SbTe for simplification, but fitted high-density record more about crystallization / amorphous-ized property near the eutectic composition. Consequently, although initial crystallization was difficult, once it crystallized the record layer which makes a principal component the SbTe alloy near the Sb70Te30 eutectic composition the first stage, it found out that record elimination by future amorphous-crystal-phase change could be performed at very high speed.

[0006] According to this invention persons' knowledge, I hear that it is hard to produce the big and rough grain from which an initialization state and a reflection factor differ, and the greatest advantage using the material such near the eutectic composition is in the periphery of an amorphous mark, or the eliminated mark. This is the phenomenon in which a crystal growth is peculiar to the alloy near [as for which rate controlling is carried out by phase separation] the eutectic point. However, such a material has the problem that become extremely quick to the recrystallization speed at the time of the re-solidification at the time of forming an amorphous mark, and the periphery section of a melting field recrystallizes and formation of an amorphous mark tends to become inadequate, when it is going to raise the crystallization speed in solid phase. That is, near the eutectic point, crystallization speed is governed by the diffusion rate of the atom for phase separation, and unless it heats to directly under where a diffusion rate serves as the maximum / melting point], high-speed elimination by crystallization cannot be performed. Moreover, GeTe-Sb2 Te3 used widely now Compared with the record layer near the false alloy composition of 2 yuan, the temperature requirement from which high crystallization speed is obtained is narrow, and inclines toward the elevated temperature. Therefore, in order to reconcile high crystallization speed and formation of the amorphous mark of sufficient size, at the time of re-solidification, the cooling rate near the melting point needed to be divided and it needed to enlarge.

[0007] When this invention person etc. evaluates per [which added germanium or In near / this / the eutectic composition further] 3 yuan system material, GeSbTe system the alloy of 3 yuan near SbTe eutectic GeTe-Sb2 Te3 widely known in repeat

over-writing when a specific record pulse pattern is used With less degradation than the material near the false alloy of 2 yuan Or it found out that there was an advantage that the jitter of the mark edge when carrying out mark length record is small. Moreover, crystallization temperature was higher than the Sb70Te eutectic alloy of 302 yuan, and it also turns out that it excels in stability with the passage of time. However, even if once crystallizing completely and initializing the amorphous film made by membrane formation compared with the SbTe eutectic alloy, it was very unsuitable for eye a difficult hatchet, a substantially, and mass production.

[0008] Although JP,1-115685,A, JP,1-115686,A, JP,1-251342,A, JP,1-303643,A, etc. are mentioned as reference which added the 3rd element to Sb70Te30 in order to solve these problems, it divides about an alloying element and is not indicated about which adding two or more elements simultaneously, and carrying out to more than a 4 yuan system effectively. In addition, JP,1-100745,A, JP,1-100746,A, JP,1-100747,A, and JP,1-100748,A are raised to SbTe the system of 2 yuan including this eutectic composition as an example which added the 3rd element. However, by the well-known reference of these series, it is contained as a parent, and Sb40Te60 metallic-compounds composition is not necessarily what observed Sb70Te30 eutectic composition, either, and, therefore, is not indicated about the method of solving the insufficiency of the difficult pod of initialization which is a trouble peculiar to Sb70Te30 eutectic composition, and stability with the passage of time, and forming a more reliable practical medium.

[0009] Since initialization operation of crystallizing the record layer after membrane formation about the phase-change medium near the SbTe eutectic composition was difficult, there was a serious problem that practical use was not low presented with productivity. For this reason, only the material near [easy] the intermetallic-compound composition of initialization, or the false alloy of 2 yuan was considered that a practical property is shown. It is reported that an improvement of the stability with the passage of time by In and easy-ization of initialization by Ag are simultaneously attained by adding Ag and In simultaneously near the Sb70Te30 eutectic composition in recent years (JP,4-232779,A, JP,5-185732,A). This shows that it is improved by leaps and bounds and the property of Sb70Te30 eutectic composition the material of 2 yuan may reach practical level by carrying out optimum dose addition of 2 yuan or three elements of a specific combination. Among such record layers, useful material is clarified, only case [very limitation-], the required shell which optimizes 4 or the combination of a 5 yuan alloy, and composition, respectively, and (JP,8-267926,A etc.). There are still stranger limited combination and composition, and although it is expected that much more improvement is obtained, a very great effort is needed for the discovery as well as the case of the usual plural alloys.

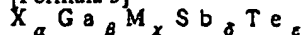
[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It was made in order that this invention might solve the trouble of the above-mentioned conventional technology, and employing the phase-change lilac ITABURU property of eutectic composition efficiently, it makes initial crystallization (initialization) easy and the purpose is shown in aiming at jitter reduction as a disk property.

[0011]

[Means for Solving the Problem] When what has five kinds of specific elements in the property range among the composition near SbTe eutectic by which the former is known was used for a record layer, this invention persons found out that the above-mentioned purpose was reached, and completed this invention. That is, for the summary of this invention, a phase-change type optical recording layer is prepared on a substrate, it sets to the medium for optical information record by which record reproduction of the information on a phase-change record layer is performed by the phase change between a crystallized state and amorphous state, and this phase-change type optical recording layer is [0012].

[Formula 3]



[0013] however, X -- the inside of Ag, Au, Pd, Pt, or Zn -- at least -- a kind -- At least M of Sn, germanium, Si, and the Pb(s) A kind, It is in the medium for optical information record characterized by having $0.0 \leq \alpha \leq 0.1$, $0.001 \leq \beta \leq 0.1$, $0.01 \leq \chi \leq 0.15$, $0.5 \leq \delta \leq 0.7$, $0.15 \leq \epsilon \leq 0.4$, $0.03 \leq \beta + \chi \leq 0.25$, and the composition that becomes $\alpha + \beta + \chi + \delta + \epsilon = 1.0$.

[0014]

[Embodiments of the Invention] The lower protective layer 2, the phase-change type record layer 3, the up protective layer 4, and a reflecting layer 5 are formed at least on a substrate 1, and the lamination of the disk in this invention becomes, as typically shown in drawing 1. Protective layers 2 and 4, the record layer 3, and a reflecting layer 5 are formed by the sputtering method etc. It is desirable at the target for record film, the target for protective coats, and the point that performing film formation with the in-line equipment which installed the target for reflecting layer material in the same vacuum chamber when required prevents the oxidization and contamination between each class. Moreover, it excels also from the field of productivity. Moreover, the protection coat which consists of ultraviolet-rays hardening resin may be established on a reflecting layer 5 and in the bottom of a substrate 1. Moreover, you may prepare a diffusion prevention layer etc. in the upper and lower sides of the phase-change record layer 3 etc. in addition to the above-mentioned lamination.

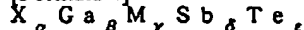
[0015] The record layer used by this invention is a XGaMSbTe alloy thin film (at least a kind of [At least a kind and M of / X / Ag, Au, Pd, Pt, or the Zn] Sn, germanium, Si, and the Pb(s)), and the point which carried out the amount addition of specification at least among **Ga and **Si, and Sn, germanium and Pb based on near the Sb70Te30 eutectic-point composition in the SbTe alloy system of 2 yuan is the point. Inside [it is **Ag, and Au, Pd, Pt and Zn preferably] carries out the amount addition of specification of a kind at least.

[0016] On the line which showed the Sb70Te30 ratio uniformly with the record medium of this invention, they are Sb phase and Sb2 Te3 fundamentally. It is thought that it uses conversely that a phase carries out phase separation. Namely, if superfluous Sb is contained in the state of supercooling [**** / un-] which forms an amorphous mark in an optical recording medium, a minute Sb cluster deposits first at the time of re-solidification. Since this Sb cluster serves as a crystalline nucleus and remains during an amorphous mark, it is thought that elimination (recrystallization) of future amorphous films is ended for a short time, without spending many hours on phase separation.

[0017] Most of the recording characteristic of the record medium of this invention, i.e., an amorphous substance, and the reversible process of crystallization is decided by the amount of superfluous Sb(s) contained in the Sb70Te30 eutectic composition which becomes a Sb/Te ratio, i.e., a parent. If Sb increases, Sb cluster sites which deposit in the state of quenching will increase in number, and it is thought that crystal nucleation is promoted. Even if this assumes the same rate of crystal growth from each crystalline nucleus, it means that the time required for filling with the grown-up crystal grain is shortened, and the time required for crystallizing an amorphous mark as a result is shortened. Therefore, it is advantageous when eliminating by short-time laser beam irradiation with high linear velocity. On the other hand, it depends for the cooling rate of a record layer also on the linear velocity at the time of record. That is, even if it is the same lamination, a cooling rate falls like a low linear velocity. Therefore, the composition with the small critical cooling rate for amorphous formation of a lower linear velocity, i.e., few composition of the amount of superfluous Sb(s), is more desirable. If it collects, composition with many amounts of superfluous Sb(s) is suitable for high linear velocity on the basis of Sb70Te30 eutectic composition.

[0018] Composition of each element contained in this invention record layer is the following range. Namely, composition [0019]

[Formula 4]



[0020] alike -- setting -- the lower limit of alpha -- 0.0 and a upper limit -- 0.1 -- although preferably carried out to 0.01 or more, it is 0.06 most preferably moreover, the lower limit of beta -- 0.001 and a upper limit -- 0.1 -- it is 0.03 preferably the lower limit of chi -- 0.01 -- it is -- a upper limit -- 0.15 -- it is 0.10 preferably the lower limit of delta -- 0.5 -- desirable -- 0.55 -- it is -- a upper limit -- 0.7 -- it is 0.65 preferably The lower limit of epsilon is 0.15 and a upper limit is 0.4. moreover -- as beta+chi -- as a lower limit -- 0.03 -- it is -- as a upper limit -- 0.25 -- it is 0.13 preferably In addition, in the above-mentioned composition, it is alpha+beta+chi+delta+epsilon=1.0. In short, these numeric values use the total quantity as the base in this case, although a metal component ratio is shown and there are also two or more sorts of cases about X or M. limiting composition as mentioned above according to examination of this invention persons -- especially -- as CD-E which is compatible with CD -- at most -- the case, an over-write [about (7.2 - 8.4 m/s) 6X of CD linear velocity], -- repeat over-writing endurance -- passing -- the time -- stability -- having excelled -- composition -- ***** -- alternative -- it can use .

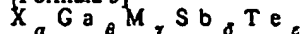
[0021] In the above-mentioned composition, Ga and M (at least one sort in Sn, germanium, Si, and Pb) have the effect which raises crystallization temperature and raises stability with the passage of time. Although more than about 3 atom % is required in order to acquire stability with the passage of time when only M is added, it will pass, if 15 atom % is exceeded, and there is a trouble that initial crystallization becomes difficult rapidly, in exchange for the improvement of the Tokiyasu quality. On the other hand, it is not desirable, in order that it may be easy to produce phase separation and a segregation may occur by repeat over-writing, if 10 atom % is surpassed and it is contained, although 3 atom % is required in order to do easy the preservation stability in a room temperature, and initialization work when Ga is added independently. Although it is necessary to reduce the above-mentioned Ga addition under to 3 atom % on the other hand in order to guarantee repeat over-writing endurance 10000 times or more, it is inadequate in order to make the stability of an amorphous mark with the passage of time, and initialization work turn easily by one side. Then, in this invention, without [without it makes initialization operation difficult by carrying out little addition of Ga and the M simultaneously, and] causing the segregation by repeat over-writing, the thermal stability of an amorphous state is improved, it passes through an amorphous record bit, and the Tokiyasu quality is raised. That is, about the addition of the sum total of M and Ga, it is below 25 atom % more than 3 atom %. If it passes, under 3 atom % of the improvement effect of the Tokiyasu quality is inadequate and 25 atom % is surpassed, even if M or the amount of Ga(s) will be added at what rate, the segregation by repeat over-writing and the difficulty of initialization are caused. Moreover, since it will be easy to produce the above problems if Ga or M content surpasses ten atom % or 15 atom % independently, respectively, it is not desirable. In M, since germanium cannot cause the fall of crystallization speed easily, even 5% or less of little addition raises crystallization temperature, an effect is to improve thermal stability and it is hard to produce a segregation, it is especially desirable.

[0022] X (Ag, Au, Pd, Pt, Zn) has the effect which makes easy initialization of the amorphous film immediately after membrane formation. Although based also on the initialization method, when many [addition of under 10 atom % is enough and / too], it passes on the contrary, and the Tokiyasu quality may be spoiled or the jitter of a record mark edge may get worse. Moreover, even if too few, an effect is in the inclination which is not enough. Although the mechanism to which initialization becomes easy by addition of Element X is not necessarily clear, it thinks for combining with Sb cluster, and XSb phases', such as a detailed ZnSb phase's and an AgSb phase's, depositing, and working as a crystalline nucleus. Especially, crystallization becomes easy, and Zn and Ag also have little aggravation of a jitter, and it is desirable. A jitter does not get worse but especially Ag is desirable. The crystallization time in initialization operation is shortened by it, maintaining the stability of an amorphous mark with the passage of time to a SbTe eutectic X=Ag, Au, Pd, Pt and Zn, and by adding M=Si, and Sn, germanium, Pb and Ga further. It seems that it shifts from Sb60Te40 that SbTe used as a parent becomes eutectic by addition of X, M, and Ga to about

35 Sb65Te. Therefore, it is used by this invention.

[0023]

[Formula 5]



[0024] The linear velocity dependency as the whole alloy is decided [Sb / superfluous at the base] by which contains in this composition as mentioned above. Since the stability of an amorphous bit will be spoiled if it increases not much although what is necessary is just to increase the amount of Sb(s) superfluous as mentioned above in order to make it correspond to high linear velocity, it is desirable that it is $0.5 \leq \Delta \leq 0.7$. It is $0.55 \leq \Delta \leq 0.65$ more preferably.

[0025] In addition, the record layer may contain elements other than the five above-mentioned sorts of elements. Moreover, the thickness of a record layer is usually 15 to 30 nm preferably five to 40 nm. Although you may be any, such as what prepared the photoresist on glass, plastics, and glass, as a substrate of the record medium in this invention, the ease of molding to plastics is desirable and polycarbonate resin is desirable in respect of the productivity containing especially cost. The material of a protective layer which can be used for the upper and lower sides of a record layer is determined with careful attention to a refractive index, thermal conductivity, chemical stability, a mechanical strength, adhesion, etc. Generally, transparency is the dielectric which is a high-melting point highly, and fluorides, such as oxides, such as Mg, calcium, Sr, Y, La, Ce, Ho, Er, Yb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Zn, aluminum, Si, germanium, and Pb, a sulfide, a nitride, carbide, and calcium, Mg, Li, can be used especially. As for these oxides, a sulfide, a nitride, carbide, and a fluoride, it is also effective for it not to be necessary to necessarily take a stoichiometric composition, and to control composition, or to mix and to use for control, such as a refractive index. The mixture of a dielectric is good when a repeat recording characteristic is taken into consideration. The mixture of heat-resistant compounds, such as ZnS, a rare earth sulfide, an oxide, a nitride, and carbide, is more specifically mentioned. Since the function in which especially the lower protective layer prepared between the record layer and the substrate suppresses heat deformation of a plastic plate is also called for, although the thickness is usually 50nm or more, since it will become easy to produce a crack with internal stress if not much thick, it is 50 to 500 nm preferably. Usually, it is chosen out of this range so that a reflection factor, and the reflection factor difference before and behind record and phase contrast may become a suitable value in consideration of the optical interference effect. Although material with the same said of the up protective layer prepared between a record layer and a reflecting layer is used, the thickness range is usually 10 or more nm [50] or less. The greatest reason is for making the thermolysis to a reflecting layer act effectively. Thermolysis is promoted, and the high elimination ratio by high-speed crystallization is realized by adopting the lamination which raises the cooling rate at the time of record **** solidification, avoiding the problem of recrystallization. If the thickness of an up protective layer is too large, time for the heat of a record layer to reach a reflecting layer may become long, and the thermolysis effect by the reflecting layer may not act effectively. That is, a reflecting layer is a pump which pumps out heat and it can be considered that an up protective layer is piping which tells a heat flow rate to a pump. I hear that that a protective layer is thick has long piping, and there is, and however high the performance of a pump may be, even if heat conduction of a reflecting layer is large namely,, it does not act effectively. Although the flow rate of piping acts on the size of piping, i.e., the thermal conductivity of an up protective layer, since there is no great difference, generally it serves as a factor with important thickness smaller [the thermal conductivity of a less than 100nm thin film] 2 to 3 or more figures than the thermal conductivity of bulk. On the other hand, when an up protective layer is too thin, it is not [that the deformation at the time of melting of a record layer etc. is easy to be destroyed] sometimes desirable. Moreover, it is in the inclination for the power which the thermolysis effect is too large and record takes to become large superfluously.

[0026] The matter with a large reflection factor as the quality of the material of a reflecting layer is desirable, and is usually metals, such as Au, Ag, and aluminum. The metal which is chosen from the group which especially thermal conductivity becomes from Au, Ag, and aluminum with the large thermolysis effect through an up dielectric layer greatly and which contains a kind more than 90 atom % at least is desirable. You may add Ta, Ti, Cr, Mo, Mg, V, Nb, Zr, etc. a little for thermal conductivity control of the reflecting layer itself, and a corrosion-resistant improvement. especially -- $Al_x Ta_{1-x}$ ($0.9 < x < 1$) -- an alloy is an effect, when it excels in corrosion resistance and the reliability of a medium is raised In order for there to be no transmitted light and to reflect an incident light completely as thickness of a reflecting layer, 50nm or more is desirable. Moreover, if thickness is too large, since it will be changeless in the thermolysis effect, and productivity will be worsened in vain and it will become easy to generate a crack, it is desirable to be referred to as 500nm or less. Especially when the thickness of an up protective layer is 40 or more nm [50] or less, in order to make a reflecting layer into high temperature conductivity, it is desirable to make the impure amount of resources contained under into 2 atom %.

[0027] The lamination which promotes the above thermolysis is called "quenching structure" by the phase-change medium, and it is well-known in itself (JP,2-56746,A, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.28 (1989), suppl.28-3,123 page). As the record method, the phase-change medium of this invention is GeTe-Sb₂ Te₃ until now. It is more desirable than the case where it becomes irregular with binary [of the record power Pw used by the false alloy system of 2 yuan, and the elimination power Pe] to prepare the off-pulse section.

[0028] Although over-writing of a binary modulation is also possible, a linear velocity margin can be extended at the time of a power margin and record by using 3 value modulation technique which prepared the off-pulse section as shown in drawing 2 in this invention. Specifically, by this invention, the following record methods can be further doubled and used for the above media, and the feature of this invention record layer material of having been suitable for mark length record can be demonstrated that there is nothing still with regret by controlling correctly the cooling rate at the time of the re-solidification of a record layer. It

becomes possible to make it demonstrate that there is nothing still with regret. The desirable example of the irradiation pattern of the laser power at the time of optical recording is shown in drawing 2.

[0029] In case the mark of length nT (T is a reference clock period and n is the natural number) is formed, the division of timer pulse period of the time nT is carried out to a $n-k$ individual as follows, and it is [0030].

[Formula 6]

$\alpha_1 T, \beta_1 T, \alpha_2 T, \beta_2 T, \dots, \alpha_m T, \beta_m T$, [0031] (However, $n-j = \alpha_1 + \beta_1 + \dots + \alpha_m + \beta_m$ ($0 \leq j \leq 2$), $m = n-k$ ($1 \leq k \leq 2$), and $n_{min} - k \geq 1$)

$\alpha_1 T$ ($1 \leq i \leq m$) -- the record power P_w ($> P_e$) which is sufficient for carrying out melting of the record layer to time -- irradiating -- $\beta_1 T$ ($1 \leq i \leq m$) -- time -- $0 < P_b \leq 0.5 P_e$ (however, in $\beta_m T$, it may become $0 < P_b \leq P_e$) -- an over-write [it / the bias power P_b is irradiated and]

[0032] The temperature change of the record layer the case where it considers as (a) $P_b = P_e$ at drawing 3, and at the time of carrying out to (b) $P_b = 0$ (when extreme) was shown typically. The position while the 1st pulse P_1 of a division pulse and the 2nd pulse P_2 which were divided into three pieces are irradiated is assumed. In order that the influence of heating by the consecutive record pulse may reach ahead, the cooling rate after the 1st record pulse irradiation is slow, and since P_e is irradiated also in the off-pulse section, the minimum temperature tangent line which reaches by the temperature reduction in the off-pulse section has stopped at drawing 3 (a) near the melting point. On the other hand, in drawing 3 (b), since P_b of the off-pulse section is almost 0, tangent line falls to the point which fell enough from the melting point, and its intermediate cooling rate is also large. It dissolves at the time of the 1st pulse irradiation, and an amorphous mark is formed of quenching at the time of a subsequent off-pulse.

[0033] As mentioned above, it is thought that near the melting point shows a big crystallization speed to composition near [like the phase-change record layer of this invention] SbTe eutectic. Therefore, it is important, when suppressing recrystallization and obtaining a good amorphous mark to take the temperature profile shown in drawing 3 (a). On the contrary, a cooling rate and tangent line Recrystallization is suppressed nearly completely by controlling, and since the amorphous mark which has the clear profile which is mostly in agreement with a melting field is obtained, a low jitter is obtained in a mark edge. conventional GeTe-Sb₂Te₃ on the other hand the false system alloy of 2 yuan -- drawing 3 (a) and (b) -- any temperature profile does not have great difference in an amorphous mark formation process It is because recrystallization is shown although speed is slow a little at a latus temperature requirement. In this case, it is not based on the division-of-timer-pulse-period method, but a certain amount of recrystallization arises, this serves as a big and rough grain of the amorphous mark circumference, and there is an inclination to worsen the jitter in a mark edge. In this record layer composition, it is not indispensable, and rather, an off-pulse has the simple over-writing by the conventional binary modulation, and is desirable. [of over-writing] That is, such a 3 value modulation technique produces a characteristic effect to the medium of this invention.

[0034] Initial crystallization which crystallizes the record layer using the SbTe eutectic according to solid phase above crystallization temperature already described that crystallization is slow and productivity is not good. This is considered because it is necessary to once carry out phase separation and to form a stable crystallized state from the amorphous state immediately after membrane formation. Usually, it needs to be heated for this phase separation at solid phase (below the melting point) more than 1 micro second. For example, it is germanium₂Sb₂Te₅ as a record layer. While many portions will not have crystallized if initial crystallization of the disk of the record layer of germanium₁₀Sb₆₆Te₂₄ grade is tried on the conditions which can crystallize the disk after forming membranes (as-deposited or as-depo. state) at sufficiently high speed when it uses, it will remain as an amorphous state. However, once it initializes according to this invention persons' knowledge, it can crystallize henceforth at high speed (elimination). One of the causes which the film of an as-depo. state cannot crystallize easily is considered to be hard to crystallize the amorphous state of as-depo unlike the amorphous state of a record mark. Moreover, it is possible that it is the cause which it cannot crystallize easily that there is almost no crystalline nucleus in the record layer of an as-depo state. If the portion which tried initial crystallization with the optical microscope is actually observed, the portion to which crystallization progressed will be observed in the shape of [of a high reflection factor] an island. He can understand this, supposing crystallization is progressing only in the portion which was able to do the crystalline nucleus.

[0035] However, in this invention, the above-mentioned problem is solvable by using the record layer of specific composition. Furthermore, in this invention, melting initialization is effective as a method for shortening the time which initialization takes and initializing by one irradiation of a light beam certainly. For example, it heats locally using the light beam which condensed in the shape of [of the light beam (gas or semiconductor laser light) which converged on a diameter 10 - about 100 micrometers of numbers or a major axis 50 - about 1-10 micrometers of hundreds of micrometer minor axes] an ellipse, and it limits to a beam core and it is made to carry out melting. Consequently, while there is no possibility that a record medium may be destroyed, since the remaining heat of the fusion zone is carried out, a cooling rate becomes slow, and good recrystallization is performed by heating of a beam periphery. Although the melting initialization itself is a well-known method, it is effective especially for this invention. If this method is used, while being able to shorten initialization time to 1/10 to the conventional solid phase crystallization and being able to shorten productivity sharply, for example, a crystalline change can be prevented at the time of elimination after over-writing.

[0036]

[Example] this invention is explained in detail with an example below. Although standard evaluation method and criteria in rewritable CD are used below, the medium of this invention is not necessarily limited to the medium of a specific format. In examination of the alloy record layer shown below, Ag₅Ga₂germanium₃Sb₆₃Te₂₇, Ag₅Ga₅germanium₃Sb₆₁Te₂₆, Ag₅Ga₅Sb₆₃Te₂₇, Zn₅In₂Sb₆₃Te₃₀, a Ga₅Sb₆₅Te₃₀ alloy target, and Sb, germanium, Ag, or Sb₂Te₃ etc. -- KOSUPATTA was used with at least two sorts of targets of the alloys Composition was prepared by preparing the electric discharge power of each

target. Composition of the obtained alloy thin film was measured by the fluorescence-X-rays intensity constituted by the chemical analysis.

[0037] They are 41nm and aluminum99Ta1 about 16nm and 80 (ZnS) (SiO2) 20 layer in 23.5 layers of Ag4.4 Ga1.7 germanium5.6 Sb64.8Te on an example 1 polycarbonate substrate considering 80 (ZnS) (SiO2) 20 layer as 103nm and a record layer. The laminating of the 200nm of the alloy layers was carried out by the magnetron sputtering method one by one, 4 micrometers of ultraviolet-rays hardening resin were prepared further, and the disk was created. The optical disk initialization equipment which set [this disk] the length of 108-micrometer minor axis to about 1.5 micrometers for the length of the major axis of the irradiation beam of an ellipse form is used. Linear-velocity 4 m/s, the beam feed rate (disk radial) of 40 micrometers / rotation, It scanned 3 times by laser-power 350mW, and further, it irradiated 8mW DC light a land and each one group at a time with the linear velocity of 2.4 m/s using optical disk evaluation equipment (the laser wavelength of 780nm, NA=0.55), having applied tracking, and initial crystallization was performed. Initial crystallization was able to be performed satisfactory. Record was performed by method like drawing 2 . That is, the EFM random signal (4.32MHz of clock frequencies was united with linear velocity each time, and they could be record linear velocity / 1.2 times) was recorded with the linear velocity from 1.2 m/s to 4.8 m/s using optical disk evaluation equipment (laser wavelength of 780nm, NA0.55). It was referred to as $\alpha_1 = 1$, $\alpha_{1i} = 0.5$ ($i \geq 2$), and $\beta_{1i} = 0.5$ ($i \geq 1$) at the time of record, presupposed that it is fixed at $P_e/P_w = 0.5$, and recorded by shaking P_w from 8mW to 17mW. In addition, P_b in this case presupposed that it is fixed by 0.8mW, and was taken as $m=n-1$. Measurement of a jitter was performed by 2.4 m/s. The result at this time is shown in drawing 4 . It turns out that the property better than drawing 4 is acquired. Furthermore, as for the recorded signal, degradation was not seen for after 100-hour neglect at all under the temperature of 80 degrees C, and 80% environment of RH.

[0038] They are 41nm and aluminum99Ta1 about 16nm and 80 (ZnS) (SiO2) 20 layer in 25.0 layers of Ag4.8 Ga4.8 germanium5.5 Sb59.9Te on an example 2 polycarbonate substrate considering 80 (ZnS) (SiO2) 20 layer as 103nm and a record layer. The laminating of the 200nm of the alloy layers was carried out by the magnetron sputtering method one by one, 4 micrometers of ultraviolet-rays hardening resin were prepared further, and the disk was created. The optical disk initialization equipment which set [this disk] the length of 108-micrometer minor axis to about 1.5 micrometers for the length of the major axis of the irradiation beam of an ellipse form is used. Linear-velocity 4 m/s, the beam feed rate (disk radial) of 40 micrometers / rotation, It scanned 3 times by laser-power 360mW, and further, it irradiated 9mW DC light a land and each one group at a time with the linear velocity of 2.4 m/s using optical disk evaluation equipment (the laser wavelength of 780nm, NA=0.55), having applied tracking, and initial crystallization was performed. Initial crystallization was able to be performed satisfactory. Record was performed by method like drawing 2 . That is, the EFM random signal (4.32MHz of clock frequencies was united with linear velocity each time, and they could be record linear velocity / 1.2 times) was recorded with the linear velocity from 1.2 m/s to 4.8 m/s using optical disk evaluation equipment (laser wavelength of 780nm, NA0.55). It was referred to as $\alpha_1 = 1$, $\alpha_{1i} = 0.5$ ($i \geq 2$), and $\beta_{1i} = 0.5$ ($i \geq 1$) at the time of record, presupposed that it is fixed at $P_e/P_w = 0.5$, and recorded by shaking P_w from 8mW to 17mW. In addition, P_b in this case presupposed that it is fixed by 0.8mW, and was taken as $m=n-1$. Measurement of a jitter was performed by 2.4 m/s. The result at this time is shown in drawing 5 . It turns out that the property better than drawing 5 is acquired. However, the maximum of Cl error under measurement for 1 minute increased [second] from 17 blocks/second to the bottom of the temperature of 80 degrees C, and 80% environment of RH in 99 blocks /after 100-hour neglect about the recorded signal.

[0039] They are 20nm and aluminum99.5Ta0.5 about 20nm and 80 (ZnS) (SiO2) 20 layer in 23 layers of germanium12Sb67Te on an example of comparison 1 polycarbonate substrate considering 80 (ZnS) (SiO2) 20 layer as 100nm and a record layer. The laminating of the 200nm of the alloy layers was carried out by the magnetron sputtering method one by one, 4 micrometers of ultraviolet-rays hardening resin were prepared further, and the disk was produced. Using the optical disk initialization equipment which set [this disk] 80-micrometer minor axis to about 1.3 micrometers for the length of the major axis of the irradiation beam of an ellipse form, although initial crystallization was tried like the example, only initial crystallization with imperfect unevenness was completed. In order to abolish unevenness, when a high laser power is used, the defect has occurred for degradation by heat.

[0040] They are 20nm and aluminum99.5Ta0.5 about 20nm and 80 (ZnS) (SiO2) 20 layer in 31 layers of Zn5 In2 Sb62Te on an example of comparison 2 polycarbonate substrate considering 80 (ZnS) (SiO2) 20 layer as 80nm and a record layer. The laminating of the 200nm of the alloy layers was carried out by the magnetron sputtering method one by one, 4 micrometers of ultraviolet-rays hardening resin were prepared further, and the disk was produced. When initial crystallization was tried using the optical disk initialization equipment which set [this disk] the length of 80 microns and a minor axis to about 1.4 micrometers for the length of the major axis of the irradiation beam of an ellipse form by linear-velocity 4.5 m/s, and the beam feed rate of 50 micrometers / rotation (disk radial) laser-power 250mW, initialization was completed satisfactory. The EFM random signal (4.32MHz of clock frequencies was made into double precision) was recorded with the linear velocity of 2.4 m/s using optical disk evaluation equipment (laser wavelength of 780nm, NA0.55). Using a method like drawing 2 , record set to $\alpha_1 = 1$, $\alpha_{1i} = 0.5$ ($i \geq 2$), and $\beta_{1i} = 0.5$ ($i \geq 1$), and could be $P_w = 13mW$, $P_e = 6.5mw$, and $P_b = 0.8mW$. The value of the jitter which shows an actual signal property became less than 10% of a clock period by the shortest mark length, and the initial property was good. Moreover, after 1000 times over-writing was good at less than 10% of the jitter mist beam clock period. However, after leaving the recorded signal for 100 hours under the environment of the temperature of 80 degrees C, and 80% of humidity RH, it deteriorated, and the jitter reached 20% of the clock period. It turns out that an amorphous bit recrystallizes and it is disappearing partly.

[0041] 80 (ZnS) (SiO2) 20 layer on an example of comparison 3 polycarbonate substrate 103nm, It is Sb2 Te3 of 0.03A to Ag5

Ga5 Sb63Te27300W as a record layer. The layer [KOSUPATTA / layer] 16nm, (ZnS) They are 41nm and aluminum99Ta1 about 80 (SiO2) 20 layer. The laminating of the 200nm of the alloy layers was carried out by the magnetron sputtering method one by one, 4 micrometers of ultraviolet-rays hardening resin were prepared further, and the disk was produced. The optical disk [disk / this] evaluation equipment using the irradiation beam of with length / of a major axis / of 108 micrometers / and a length / of a minor axis / of about 1.5 micrometers ellipse type is used. It scans 3 times by linear-velocity 4 m/s, and the beam feed rate (disk radial) of 40 micrometers / rotation. Furthermore, it irradiated 9.5mW DC light a land and each one group at a time with the linear velocity of 2.4 m/s using optical disk evaluation equipment (laser wavelength of 780nm, NA0.55), having applied tracking, and initial crystallization was performed. Initial crystallization was able to be performed satisfactory. The EFM random signal (4.32MHz of clock frequencies was united with linear velocity each time, and they could be record linear velocity / 1.2 times) was recorded with the linear velocity from 1.2 m/s to 4.8 m/s using optical disk evaluation equipment (laser wavelength of 780nm, NA0.55). Using a method like drawing 2, record set to $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 0.5$ ($i \geq 2$), and $\beta_1 = 0.5$ ($i \geq 1$), presupposed that it is fixed at $P_e/P_w = 0.5$, and recorded by shaking 17mW of $P_w(s)$ from 8mW. In addition, Pb in this case presupposed that it is fixed by 0.8mW, and was taken as $m-n-1$. Measurement of a jitter was performed by 2.4 m/s. The result at this time is shown in drawing 6. Drawing 6 shows that the good property is acquired. However, it crystallizes and the recorded signal is beginning to disappear, after passing for 100 hours under 80 degrees C, and 80% high-humidity/temperature of RH.

[0042] It is Ag4.7 Ga4.7 germanium4.6 Sb61.3 Te24.7 on an example 3 polycarbonate substrate considering 80 (ZnS) (SiO2) 20 layer as 103nm and a record layer. They are 41nm and aluminum99.5Ta0.5 about 16nm and 80 (ZnS) (SiO2) 20 layer in a layer. The laminating of the 200nm of the alloy layers was carried out by the magnetron sputtering method one by one, 4 micrometers of ultraviolet-rays hardening resin were prepared further, and the disk was produced. The optical disk initialization equipment which set [this disk] the length of 108-micrometer minor axis to about 1.5 micrometers for the length of the major axis of the irradiation beam of an ellipse form is used. Linear-velocity 4 m/s, the beam feed rate (disk radial) of 40 micrometers / rotation, It scanned 3 times by laser-power 230mW, and further, it irradiated 5mW DC light a land and each one group at a time with the linear velocity of 3.5 m/s using optical disk evaluation equipment (laser wavelength of 637nm, NA0.60), having applied tracking, and initial crystallization was performed. The 8-16 modulation random signal of 26.2MHz of basic clock frequencies was recorded with the linear velocity of 3.0 m/s using optical disk evaluation equipment (laser wavelength of 637nm, NA0.60). Using a method like drawing 2, record set to $\alpha_1 = 0.3$, $\alpha_2 = 0.25$ ($i \geq 2$), and $\beta_1 = 0.25$ ($i \geq 1$), and recorded by $P_w = 10mW$ and $P_e = 5mW$. For measurement of a jitter, it reproduced by 3.5 m/s, and $\sigma/T = 10.5\%$ was obtained.

[0043]

[Effect of the Invention] According to this invention, employing the lilac ITABURU property of eutectic composition efficiently, initial crystallization can be made easy and jitter reduction can be aimed at.

[Translation done.]